

**Japanese Patent Application Laid-Open No. 2000-226572**

**[Title of the Invention] Photochromic film and method of producing the same**

**[Abstract]**

Conventional inorganic carriers for photochromic materials have micropores uneven in diameter, resulting in the problem of unevenness in the adsorption of photochromic materials. In addition, it is difficult to produce a transparent uniform film by using such a conventional inorganic carrier for photochromic materials, which leads to adverse effects on the color change of the photochromic materials associated with the photoisomerization reaction.

To solve the problem, the present invention provides a photochromic material is placed in the pores of a mesoporous silica film formed on a substrate.

**[What is Claimed is]**

**[Claim 1]** A photochromic film, characterized by having a photochromic material contained in the pores of a mesoporous silica film placed on a substrate.

**[Claim 2]** A photochromic film characterized by having a photochromic material and a surfactant contained in the pores of a mesoporous silica film placed on a substrate.

**[Claim 3]** The photochromic film according to Claim 1 or 2 wherein the photochromic material is a spiropyran compound.

**[Claim 4]** A method of producing a photochromic film, characterized by removing a surfactant from a silica meso-structured film formed on a substrate, bringing the film into contact with a solution containing a photochromic material and thus allowing the photochromic material to be contained in the pores thereof.

**[Claim 5]** The method of producing a photochromic film according to Claim 4, wherein the surfactant is removed by baking.

**[Claim 6]** The method of producing a photochromic film according to Claim 4, wherein the surfactant is removed by solvent extraction.

**[Claim 7] The method of producing a photochromic film according to Claim 4, wherein the surfactant is removed by supercritical fluid extraction.**

**[Claim 8] The method of producing a photochromic film according to Claims 4 to 7, wherein the photochromic material is a spiropyran compound.**

**[Claim 9] A method of producing a photochromic film, characterized by bringing the silica meso-structured film into contact with a solution containing a photochromic material and thus allowing the photochromic material to be contained in the pores thereof.**

**[Claim 10] The method of producing a photochromic film according to Claim 9, wherein the photochromic material is a spiropyran compound.**

**[Claim 11] The method of producing a photochromic film according to Claims 4 to 10, wherein the silica meso-structured material is formed on the substrate by retaining said substrate in an acidic surfactant solution containing a silicon alkoxide.**

**[Claim 12] The method of producing a photochromic film according to Claims 4 to 10, wherein the silica meso-structured material is formed on the substrate by coating an acidic surfactant solution containing a silicon alkoxide on the substrate.**

**[Detailed Description of the Invention]**

**[0001]**

**[Technical Field] The present invention relates to application of inorganic oxide porous materials commonly used as catalysts and adsorbents to optical materials, and in particular to form an optical material thin film by using a mesoporous material having a controlled micropore structure formed on a substrate.**

**[0002]**

**[Background Art] Porous materials have been widely used in various fields for adsorption, separation, and others. According to IUPAC, porous materials are classified into microporous materials having micropores of 2 nm or less in diameter, microporous materials having micropores of 2 to 50 nm in diameter and microporous materials having micropores of 50 nm or more in diameter. Known microporous materials include zeolites**

such as natural and synthetic aluminosilicate salts, metal phosphate salts, and the like. These materials have been used as selective adsorption, molecular shape-selective catalytic reaction, and molecular size reaction container by making the most of the size of micropores.

[0003] The micropore diameter of the microporous crystals hitherto reported was approximately 1.5 nm at the maximum, and thus it is quite important to produce a solid having micropores having a larger diameter for adsorption and reaction of bulky compounds that cannot be adsorbed in the conventional micropores. Although silica gel, pillared clay, and others were known as the materials having greater pores, they had micropores much wider in diameter distribution and it was difficult to control the micropore diameter.

[0004] Under the circumstances, two methods of preparing a mesoporous silica having a structure wherein mesopores more uniform in diameter are aligned in the faveolate form were developed separately almost at the same time. One of the mesoporous silicas is a material called MCM-41 that was prepared by hydrolysis of a silicon alkoxide in the presence of a surfactant as described in Nature No. 359, p. 710, while the other is a material called FSM-16 that is prepared by intercalation of an alkylammonium compound between the layers of kanemite, a kind of layered silicate as described in Journal of Chemical Society Chemical Communications No. 1993, p. 680. The structure of both silicas is seemingly controlled by using the surfactant aggregates as a template. These materials are not only very useful as catalysts for bulky molecules that do not fit into the zeolite pores, but they are also applicable to functional materials for optical materials, electronic materials, and the like.

[0005] For application of these mesoporous porous materials having an orderly micropore structure in the field of functional materials other than catalyst, it is important to develop a method to retain these materials uniformly on a substrate. Examples of the methods of producing a uniform mesoporous thin film on a substrate include, for example, the spin

coating method described in Chemical Communications No. 1996, p. 1149, the dip coating method described in Nature No. 389, p. 364, the method of deposition on the solid surface described in Nature No. 379, p. 703, and others.

[0006] Incidentally, research on photochromism was started mainly aimed at developing lenses for sunglasses and light-controlling materials and has been becoming more and more intense as the expectation as an optical memory material rises. All current optical memory materials record data after converting optical energy once into heat energy on a record medium. As long as heating is used, the recording density depends on the diffraction limit of light, prohibiting improvement in density to some extent or more. Use of photochromism, which utilizes photoreactions directly, paves the way for wavelength-multiplex, phase-multiplex, and polarized light-multiplex recording and consequently to ultrahigh-density recording.

[0007] A large number of photochromic compounds have hitherto been prepared and the optical properties thereof were studied, and about half of them are spiropyran-based photochromic materials.

[0008] Upon absorption of UV light, spiropyrans change the color, as they are converted into a structure in the merocyanine form in a reaction of photoisomerization accompanied by ring opening. Spiropyrans in the merocyanine form are photochromic materials that return to the original condition thermally or by irradiation of visible light. An example of the photoisomerization reaction is shown in Fig. 6. The photochromism of spiropyrans is described, for example, in Quarterly Chemical Review No.28, "Chemistry of organic photochromism", edited by the Chemical Society of Japan, Center for Academic Publications Japan.

[0009] Organic photochromic materials have the advantages of exhibiting a distinct change in absorption wavelength and a faster optical coloration, compared to glassy inorganic photochromic materials, for example, containing silver colloids.

[0010]

**[Problem to be solved by the invention]** Although there are a variety of organic photochromic materials including spiropyrans and each of them has many favorable properties compared to inorganic photochromic materials, these materials had a disadvantage that they could not be easily used alone and should be incorporated in some matrix. In addition, conventional materials used as the matrix, mostly based on organic polymer, carried the problems of lower mechanical strength and others.

**[0011]** Further, use of a conventional inorganic matrix such as silica gel or smectite (a kind of clay mineral) had a drawback that adsorption of the photochromic material was not uniform because of the unevenness of micropores and it was difficult to produce practically useful films, for example transparent films, by using the inorganic material.

**[0012]** Thus, there exists a need for a matrix of inorganic compound higher in mechanical strength that has a practical shape, for example of transparent thin film, for use as a carrier for photochromic materials.

**[0013]**

**[Summary of the Invention]** The present invention was made in view of the problems above, and an object thereof is to provide a photochromic thin film superior in mechanical strength prepared by allowing an organic photochromic material, a spiropyran compound, to be incorporated in a transparent inorganic porous film having uniform micropores and to a method for producing the same.

**[0014]** Namely, the present invention relates to a photochromic thin film characterized by having a spiropyran compound contained in the mesopores of a mesoporous silica thin film formed on a substrate, or a photochromic thin film characterized by having a spiropyran compound and a surfactant contained in the mesopores of a silica thin film formed on a substrate.

**[0015]** In addition, the present invention relates to a method of producing a photochromic thin film characterized by removing a surfactant from a meso-structured material thin film formed on a substrate, bringing the film into contact with a solution containing a

spiropyran compound, and thus allowing the spiropyran compound to be contained in the micropores; or to a method of producing a photochromic thin film by bringing a meso-structured material thin film formed on a substrate into contact with a solution containing a spiropyran compound, and allowing the spiropyran compound and a surfactant to be contained in the micropores. The meso-structured material thin film on the substrate can be produced by retaining a substrate in an acidic surfactant solution containing a silicon alkoxide or by coating the acidic surfactant solution containing a silicon alkoxide on a substrate; and for removal the surfactant from the meso-structured material thin film, various methods including baking of the meso-structured material thin film formed, extraction with a solvent or supercritical fluid, and the like are applicable.

[0016] Hereinafter, the present invention will be described with reference to embodiments.

[0017]

[Best mode for carrying out the invention] Fig. 1 is a schematic view of a photochromic thin film according to the present invention. In the present invention, the inorganic matrix carrying a spiropyran compound is a silica meso complex or a mesoporous silica thin film 11. As shown in this Fig., the inorganic matrix has a structure wherein hexagonally packed rod-shaped pores 12 are oriented in parallel with the substrate 13.

[0018] The silica meso complex above has a structure still containing a surfactant inside the micropores; and the mesoporous silica is prepared by removing the surfactant therefrom.

[0019] The spiropyran compound is contained in these mesopores. The orientation of the spiropyran compound inside the micropores is yet to be clearly understood, but the spiropyran compound seems to be adsorbed on the walls of mesopores as shown in Fig. 2(a) when the surfactant is completely removed, while seems to be present in the hydrophobic regions of the surfactants as shown in Fig. 2(b) when the surfactants are present.

[0020] The method of producing a photochromic thin film according to the present

invention is a method by first preparing a silica meso-structured thin film and a mesoporous silica thin film containing no spiropyran compound, then bringing it into contact with a solution of a spiropyran compound, and thus introducing the spiropyran compound inside micropores; and such a method has advantages, for example, of allowing production of a thin film highly adhesive and a thin film uniform in thickness.

[0021] Method of producing a mesoporous silica thin film will be described first. For production of a mesoporous silica thin film, two methods of producing a thin film, i.e. by holding a substrate in a reaction solution containing a silicon alkoxide and a surfactant and thus allowing mesoporous silica to deposit on the substrate and by coating a solution containing a silicon alkoxide and a surfactant on a substrate, have been used generally; but the method of producing a silica meso-structured material and a mesoporous silica thin film for used in the photochromic thin film according to the present invention is not particularly limited thereto, and any one of methods that provide a film having a similar structure may be used.

[0022] For example, a reaction container having a structure similar to that shown in Fig. 3 is used in the process of forming a thin film by holding a substrate in a reaction solution containing a silicon alkoxide and a surfactant and thus allowing mesoporous silica to deposit on the substrate surface. The material for the reaction container is not particularly limited if it is resistant to chemicals, especially to acids, and materials such as polypropylene and polytetrafluoroethylene may be used. A substrate holder made of an acid-resistant material is placed, for example, as shown in Fig. 3 in the reaction container, and the substrates are held with this. Although the substrates in Fig. 3 are held horizontally, the inclination of the substrate is not limited to the horizontal direction. The substrate is also normally held in a solution as shown in Fig. 4(A), but a similar film can be formed by bringing the substrate surface into contact with the surface of the reaction solution as shown in Fig. 4(B). The reaction container may be placed in a tightly sealed container made of a high-stiffness material such as stainless steel for prevention of

the breakdown thereof by the pressure during reaction.

[0023] The reaction solution in the Fig. is an aqueous surfactant solution that is adjusted to a pH of the isoelectric point of  $\text{SiO}_2$  ( $\text{pH} = 2$ ) or lower by addition of an acid such as hydrochloric acid and added additionally with a silicon alkoxide such as tetraethoxysilane. The surfactant is selected suitably from cationic surfactants such as tertiary alkylammonium, nonionic surfactants such as alkyl amines and polyethylene oxide, and the like. The length of the surfactant molecule used is decided according to the desired micropore diameter of the meso-structure. The optimal concentration of the surfactant is decided properly according to the kind of the surfactant used.

[0024]  $\text{SiO}_2$  precipitates more slowly in the acidic side, especially at around its isoelectric point, and never generate precipitates instantaneously after addition of an alkoxide as in the case under the basic condition.

[0025] Quartz glass, silicone, or the like may be used as the substrate, but the substrate is not particularly limited if it is stable in the aqueous acid solution.

[0026] A meso-structured silica can be deposited on the substrate under such a condition. The temperature during deposition is selected in the range of approximately 60 to 100°C. At a lower reaction temperature, the structure of the mesopores formed becomes disturbed. The reaction time ranges from several hours to several months, and a shorter period results in a thinner film. The film thus formed on the substrate is washed with purified water and dried in air, to give a silica meso-structured thin film.

[0027] The method of coating a solution containing a silicon alkoxide and a surfactant on a substrate is a method that does not demand such a reaction container and gives a silica meso-structured thin film by coating directly on the substrate for example by spin coating. For example in spin coating, the thickness of the silica meso-structured material film obtained can be adjusted by controlling the rotational frequency, solution concentration, and the like during spin coating. The coated film gives a more stabilized film by polymerization of the silica during drying. Although it is necessary to optimize the



concentration of surfactant, the solvent composition, and the like according to the kind of surfactant used for production of a highly ordered meso-structured material thin film by this method, the method has an advantage of demanding no prolonged reaction time.

[0028] The meso-structured material obtained in the present invention is higher in the adhesiveness to substrate and superior in mechanical strength.

[0029] The meso-structured material thin film thus formed is then transferred into a glass container and held in a solution containing a spiropyran compound. The spiropyran compound is introduced into the meso-structured material thin film in several minutes to several hours. Both the surfactant and the spiropyran compound are present inside micropores at this moment.

[0030] Even when a mesoporous silica thin film is formed by removing a surfactant micelle of the template, from the meso-structured material thin film, it is possible to introduce the spiropyran compound in the micropores by bringing the solution of a spiropyran compound into contact with the film and thus form a thin film containing only the spiropyran compound in the micropores.

[0031] The silica meso-structured thin film or mesoporous silica thin film formed on the surface of substrate according to the present invention is a highly transparent thin film, which has an advantage of generating a distinctive color change by photoisomerization reaction while holding the spiropyran compound in micropores.

[0032] The method of removing the surfactant is selected from baking, solvent extraction, supercritical fluid extraction, and the like. For example, it is possible to remove the surfactant completely from the meso-structured material thin film almost without damaging the meso-structure by baking in air at 550°C for 10 hours. Alternatively, use of a means such as solvent extraction or the like allows prevention of the oxidation of substrate material and the disturbance of mesoporous structure that may occur during baking, although it is difficult to remove the surfactant completely.

[0033] Use of a mesoporous silica film obtained by removing surfactant advantageously

leads to increase in the amount of spiropyran compound adsorbed in the micropores and allows production of a photochromic thin film larger in color change, but when the surfactant coexists, the spiropyran compound is present in an environment different from that when the spiropyran compound is introduced in the micropores after surfactant removal and thus may cause differences in the orientation state therein and the response to light.

[0034] There are many spiropyran compounds different in structure, and the spiropyran applicable to the present invention is not particularly limited. On the contrary, it is possible to produce thin films having various absorption wavelengths by using different kinds of spiropyran compounds in combination.

[0035] In summary, the present invention described above relates to method of producing a practically useful photochromic thin film superior in mechanical strength that incorporates a spiropyran compound having photochromic properties adsorbed uniformly, by allowing the spiropyran compound to be adsorbed in the micropores of a mesoporous silica thin film having a controlled micropore diameter and a micropore structure.

[0036] The diameter of the micropores in the mesoporous silica thin film is controlled uniformly, and thus the adsorption state of the spiropyran compound in each micropore is also uniform.

[0037] Hereinafter, the present invention will be described in detail with reference to EXAMPLEs, but it should be understood that the present invention is not restricted by these EXAMPLEs and modifications in the kinds of surfactant and alkoxide, reaction condition, film-forming condition, and the kind of spiropyran compound, and the like in the scope of the present invention are also included in the present invention.

[0038]

[EXAMPLE] (EXAMPLE 1) This EXAMPLE relates to a photochromic thin film prepared by holding a substrate in an acidic surfactant solution containing a silicon alkoxide, baking the meso-structured material thin film thus formed, and making a

spiropyran compound adsorbed in the micropores.

[0039] It is described with reference to Fig. 3.

[0040] A substrate of 2 cm × 2 cm in size cut off from a quartz glass substrate 35 and thoroughly washed was placed horizontally in a substrate holder 33 and left in a polytetrafluoroethylene container 31.

[0041] An acidic surfactant solution was prepared by dissolving 2.82 g of cetyltrimethylammonium chloride in 89.6 ml of purified water, adding 72.1 ml of 36% hydrochloric acid, and stirring the resulting solution for 2 hours. To the solution, 1.78 ml of tetraethoxysilane (TEOS) was added and the mixture was stirred for 2 minutes and 30 seconds; and the resulting solution was poured into a polytetrafluoroethylene container 31 shown in Fig. 3 containing the substrate holder 33 holding the substrate, until the substrate 35 is completely held in the solution. The final solution composition was H<sub>2</sub>O: 100, HCl: 10.5, cetyltrimethylammonium chloride: 0.11, and TEOS: 0.10 by molar ratio. The container was covered with a cap 32 and further placed in a tightly sealed stainless steel container, which is stored in an oven kept at a temperature of 80 °C. The storing period was 2 weeks.

[0042] The substrate brought into contact with the reaction solution for a certain period was removed from the container and washed thoroughly with purified water; and upon observation, a transparent film having interference colors was formed on the substrate surface. The thickness of the film was approximately 0.2 μm.

[0043] The substrate having the silica meso-structured thin film formed was analyzed by X-ray diffraction. As a result, strong diffraction peaks corresponding to the (100) plane of hexagonal structure having a spacing of lattice planes of 3.50 nm were observed, demonstrating that the thin film had a hexagonal micropore structure. Absence of diffraction peaks in the wide-angle region indicated that the silica on the micropore wall was amorphous.

[0044] The spacing of lattice planes d<sub>100</sub> is defined as shown in Fig. 1.

[0045] The substrate having the silica meso-structured thin film formed was baked in a muffle furnace in air for 10 hours at a temperature increasing at a rate of 1°C/min up to 550°C. There was no significant difference in the appearance of the substrate surface before and after baking. In addition, results by X-ray diffraction analysis of the thin film after baking showed slight decrease in strength and broadening of the half value width but also strong diffraction peaks corresponding to a lattice-plane spacing of 3.3 nm, indicative of preservation of the hexagonal micropore structure. There were no diffraction peaks in the wide-angle region even after baking, demonstrating the silica on the wall remains amorphous. Further, analysis by infrared absorption spectroscopy and others confirmed that the sample after baking contained no organic component derived from the surfactant at all.

[0046] The thin film sample after baking was held in a toluene solution of 0,15 M 1,3,3-trimethylindolino-6'-nitrobenzospiropyran for 3 hours, allowing adsorption of 1,3,3-trimethylindolino-6'-nitrobenzospiropyran into the micropores. 1,3,3-trimethylindolino-6'-nitrobenzospiropyran is a spiropyran compound exhibiting photochromism based on the photoisomerization shown in Fig. 6. The adsorption was confirmed by the change in color to red of the thin film. A quartz glass substrate having no mesoporous silica formed did not show the change in color of the substrate even after immersed in the same solution. The mesoporous silica thin film sample on which 1,3,3-trimethylindolino-6'-nitrobenzospiropyran was adsorbed was washed with toluene for removal of the excessive 1,3,3-trimethylindolino-6'-nitrobenzospiropyran remaining on the surface, dried and used as a sample.

[0047] After drying, visible absorption spectroscopy analysis of the sample gave a spectrum having an absorption maximum at 515 nm as shown in Fig. 5a. As shown in Fig. 6, the spiropyran compound shows a photochromism associated with the change from the colorless spiropyran form to the colored merocyanine form. The reaction formula of the photoisomerization reaction of 1,3,3-trimethylindolino-6'-nitrobenzospiropyran is

shown in Fig. 6. However, the inventors believe that the spiropyran in the mesoporous silica thin film prepared in this EXAMPLE became colorless even when not irradiated by light, because the merocyanine form is more stabilized by the interaction with silica. The fact that the color thereof in the merocyanine form is different from that in the solution seems to be a result of the blue shift of absorption wavelength due to the interaction with silica at the molecular level in an analogous manner.

[0048] The film in the colored state lost almost completely the red color and the absorption peak at 515 nm in the visible spectrum as shown in Fig. 5b, when irradiated by a visible light through a UV light-cutting filter from a xenon lamp for 1 minute. It is considered to be because the spiropyran compound is photoisomerized from the merocyanine form to the spiropyran form.

[0049] Further, when the film that became colorless by irradiation of a visible light additionally by a UV light through a visible-light-cutting filter from the same xenon lamp, the film is colored in red and the same spectrum as that of Fig. 5a was observed once again.

[0050] As described above, the film was shown to exhibit a reverse photochromism from red to colorless associated with the photoisomerization from the merocyanine form to the spiropyran form.

[0051] The photochromic thin film prepared in this EXAMPLE did not result in exfoliation of the film or roughened surface even when the surface thereof was rubbed with a cloth or the like, demonstrating that it has a high mechanical strength.

[0052] (EXAMPLE 2) This EXAMPLE relates to a photochromic thin film prepared by coating an acidic surfactant solution containing a silicon alkoxide on a substrate, baking the silica meso complex thin film thus formed on the substrate, and making a spiropyran compound adsorbed in the micropores.

[0053] The mesoporous silica film on a substrate in this EXAMPLE is prepared according to the method of employing the sol-gel process described, for example, in Chemical

Communications issued in 1996, pp. 1149 to 1150.

[0054] First, acidic hydrochloric acid was made by adding purified water in an amount of twice the mole number of tetramethoxysilane (TMOS) to TMOS, and the mixture was stirred at room temperature for 2 hours, allowing partial hydrolysis of TMOS. To the solution, added was cetyltrimethylammonium bromide in an amount of 1/4 of the mole number of TMOS, and the mixture was stirred and then spin-coated on a clean Pyrex glass of 7 cm × 7 cm in size. The spin-coated substrate was dried in an oven at 100°C for 6 hours. In this manner, a transparent uniform film having a thickness of approximately 1 μm was prepared.

[0055] The substrate having the silica meso-structured thin film formed was analyzed by X-ray diffraction. As a result, in a similar manner to EXAMPLE 1, strong diffraction peaks corresponding to the (100) plane of hexagonal structure having a lattice-plane spacing of 3.50 nm were observed, demonstrating that the thin film had a hexagonal micropore structure. Also in this case, absence of diffraction peaks in the wide-angle region indicated that the silica on the micropore wall was amorphous.

[0056] In a similar manner to EXAMPLE 1, the substrate having the silica meso-structured thin film formed was baked in a muffle furnace in air for 10 hours at a temperature increasing at a rate of 1°C/min up to 550°C. There was no significant difference in the shape of the substrate surface before and after baking. In addition, results by X-ray diffraction analysis of the thin film after baking showed slight decrease in strength and broadening of the half value width broadened but also strong diffraction peaks corresponding to a lattice-plane spacing of 3.3 nm, indicative of preservation of the hexagonal micropore structure. There were no diffraction peaks in the wide-angle region even after baking, demonstrating the silica on the wall remained amorphous. Further, analysis by infrared absorption spectroscopy and others confirmed that the sample after baking contained no organic components derived from the surfactant at all.

[0057] In a similar manner to EXAMPLE 1, the thin film sample after baking was

immersed in a toluene solution of 0,15 M 1,3,3-trimethylindolino-6'-nitrobenzospiropyran for 3 hours, allowing the 1,3,3-trimethylindolino-6'-nitrobenzospiropyran to be adsorbed in the micropores. The adsorption was confirmed by the change in color to red of the thin film. A quartz glass substrate having no mesoporous silica formed did not show the change in color of the substrate even after immersed in the same solution. The mesoporous silica thin film sample on which 1,3,3-trimethylindolino-6'-nitrobenzospiropyran was adsorbed was washed with toluene for removal of the excessive 1,3,3-trimethylindolino-6'-nitrobenzospiropyran remaining on the surface, dried, and used as a sample.

[0058] Examination of the change in color of the film prepared in this EXAMPLE by photoirradiation resulted in a change in the spectrum almost identical with that in EXAMPLE 1, indicating that the film prepared in this EXAMPLE also exhibited the reverse photochromism.

[0059] The photochromic thin film prepared in this EXAMPLE also did not result in exfoliation of the film or roughened surface even when the surface thereof was rubbed with a cloth or the like, demonstrating that it has a high mechanical strength.

[0060] (EXAMPLE 3) This EXAMPLE relates to a complex thin film prepared from a meso-structured material thin film that was prepared by a method identical with that in EXAMPLE 1, by bringing the thin film into contact with a spiropyran compound but without removing the surfactant.

[0061] A silica meso-structured thin film was formed on a quartz glass by using the same procedure as that in EXAMPLE 1, and the resulting thin film was immersed directly in a toluene solution of 0,15 M 1,3,3-trimethylindolino-6'-nitrobenzospiropyran for 3 hours, allowing 1,3,3-trimethylindolino-6'-nitrobenzospiropyran to be adsorbed in the micropores.

[0062] In the case too, the thin film turned red, confirming adsorption of the 1,3,3-trimethylindolino-6'-nitrobenzospiropyran isomerized into the merocyanine form.

Visible absorption spectroscopy analysis of this thin film gave a spectrum having an absorption maximum at 520 nm. In this case, the surfactant and the spiropyran compound in the merocyanine form seem to coexist in micropores, but the inventors believe that the shift of absorption wavelength is because of the fact the spiropyran molecule is present in an environment different from that where the surfactant does not coexist.

[0063] The thin film prepared in this EXAMPLE also showed a reverse photochromism similar to those described in EXAMPLEs 1 and 2 by irradiation by a visible-light and ultraviolet ray. The thin film prepared in this EXAMPLE contains a smaller amount of adsorbed spiropyran compound and thus is pale colored compared to the thin films of EXAMPLEs 1 and 2, but has an advantage of demanding no such processing as baking or the like.

[0064] (EXAMPLE 4) This EXAMPLE relates to a photochromic thin film prepared by holding a substrate in an acidic surfactant solution containing a silicon alkoxide, removing the surfactant from the meso-structured material thin film thus formed by solvent extraction, and making a spiropyran compound adsorbed in the micropores.

[0065] A meso-structured material thin film was immersed in ethanol at 70°C for 24 hours for extraction of surfactant, and as a result, 90% or more surfactant was extracted from the silica meso-structured thin film by one extraction. Not less than 95% of the surfactant was extracted by repeating the same extraction once more. The thin film after extraction was dried for removal of ethanol, to give a mesoporous silica.

[0066] Although the method of removing the surfactant micelle by solvent extraction used in this EXAMPLE has difficulty in removing the surfactant completely, it is possible to reduce the disturbance in structure caused during the surfactant removal by baking.

[0067] The thin film sample after removal of the surfactant by extraction was immersed in a toluene solution of 0,15 M 1,3,3-trimethylindolino-6'-nitrobenzospiropyran for 3 hours in a similar manner to EXAMPLE 1, allowing



**1,3,3-trimethylindolino-6'-nitrobenzospiropyran to be adsorbed in the micropores. The thin film was washed with toluene, dried, and used as a sample.**

**[0068] Examination of the change in color of the film prepared in this EXAMPLE by photoirradiation resulted in a change in the spectrum almost identical with that in EXAMPLE 1, indicating that the film prepared in this EXAMPLE also exhibited the reverse photochromism.**

**[0069] The photochromic thin film prepared in this EXAMPLE was slightly poorer in the adhesiveness to the substrate compared to the film of EXAMPLE 1 after removal of the surfactant by baking, but the film after surfactant removal had X-ray diffraction peaks similar in peak shape to those before removal of the surfactant, indicating that the highly order structure thereof was preserved.**

**[0070] (EXAMPLE 5) This EXAMPLE relates to a photochromic thin film prepared by holding a substrate in an acidic surfactant solution containing a silicon alkoxide, removing the surfactant from the meso-structured material thin film thus formed by supercritical fluid extraction, and making a spiropyran compound adsorbed in the micropores.**

**[0071] The liquid phase in the complex was replaced completely with ethanol by immersing the meso-structured material thin film in ethanol. In such a case, the surfactant was eluted into ethanol as described in EXAMPLE 4. Then, thin film sample was placed in a supercritical dryer having a configuration shown in Fig. 7, and organic matters were extracted under the supercritical condition of 31°C and 72.8 atmospheres by using carbon dioxide as the fluid. Analysis by infrared absorption spectroscopy and others revealed that there were almost no organic matters remaining in the mesoporous silica after drying under the supercritical condition and the surfactant was almost completely removed.**

**[0072] The thin film sample after removal of the surfactant by extraction was immersed in a toluene solution of 0.15 M 1,3,3-trimethylindolino-6'-nitrobenzospiropyran for 3 hours, allowing 1,3,3-trimethylindolino-6'-nitrobenzospiropyran to be adsorbed in the**

micropores in a similar manner to EXAMPLE 1. The thin film was washed with toluene, dried, and used as a sample.

[0073] Examination of the change in color of the film prepared in this EXAMPLE by photoirradiation resulted in a change in the spectrum almost identical with that in EXAMPLE 1, indicating that the film prepared in this EXAMPLE also exhibited the reverse photochromism.

[0074] The photochromic thin film prepared in this EXAMPLE was also slightly lower in the adhesiveness to the substrate compared to the film of EXAMPLE 1 after removal of the surfactant by baking, but the film after surfactant removal had X-ray diffraction peaks similar in peak shape to those before removal of the surfactant, indicating that the highly ordered structure thereof was preserved.

[0075] The method used in this EXAMPLE demands more complicated equipment, but can remove the surfactant more efficiently at lower temperature.

[0076] In addition, drying by using a supercritical fluid eliminates the stress generated during drying, and thus allows production of a mesoporous silica thin film completely without breakdown of the meso-structure.

[0077] In Fig. 7, 71 represents a CO<sub>2</sub> cylinder; 72, a chiller; 73, a pump; 74, a preheater; 75, an extraction apparatus; 76, a heater; 77, a separator; 78, a gas meter; and 79 a valve.

[0078]

[Advantageous effects of the invention] As described above, according to the present invention, it is possible to produce a practically useful photochromic thin film superior in mechanical strength, by allowing a photochromic material (in particular, a spiropyran compound) to be adsorbed in the micropores of a silica meso-structured material or mesoporous silica thin film formed on a substrate.

[Brief Description of Drawings]

[Fig. 1] A schematic view of an oriented photochromic thin film according to the invention.

[Fig. 2] A schematic view illustrating the presence state of a spiropyran compound in the

**micropore of a photochromic thin film according to the present invention.**

**[Fig. 3] A view of a reaction container for forming a silica meso complex thin film for use in the present invention by holding a substrate in a solution**

**[Fig. 4] A diagram illustrating the way in which a substrate is immersed in a reaction solution, when a silica meso complex thin film for use in the present invention is formed while the substrate is held in the solution.**

**[Fig. 5] A chart showing a change in visible spectrum when the photochromic thin film according to the present invention prepared in EXAMPLE 1 is photoirradiated.**

**[Fig. 6] A chemical reaction formula showing the photoisomerization reaction of the spiropyran compound used in EXAMPLES of the present invention.**

**[Fig. 7] A schematic diagram illustrating the configuration of the supercritical dryer used in EXAMPLE 6 of the present invention.**

**[Explanation of numerals]**

**11 Silica meso-structured material and mesoporous silica thin film**

**12 Mesopore carrying a spiropyran compound**

**13 Substrate**

**21 Silica**

**22 Spiropyran compound**

**23 Surfactant molecule**

**31 Polytetrafluoroethylene container**

**32 Polytetrafluoroethylene cap**

**33 Polytetrafluoroethylene substrate holder**

**34 Seal (O-ring)**

**35 Substrate**

**41 Reaction solution**

**42 Substrate**

**71 CO<sub>2</sub> cylinder**

**72 Chiller**

**73 Pump**

**74 Preheater**

**75 Extraction apparatus**

**76 Heater**

**77 Separator**

**78 Gas meter**

**79 Valve**

Fig. 1

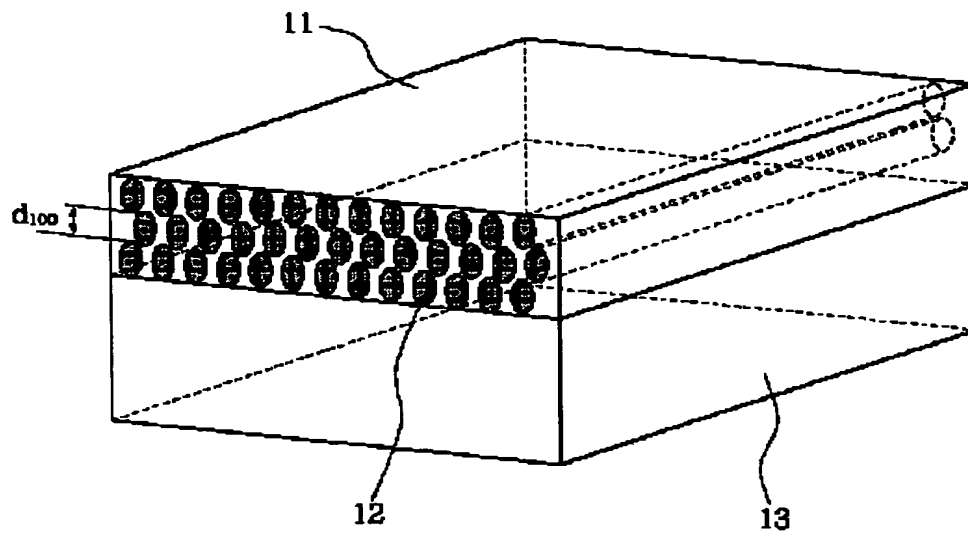
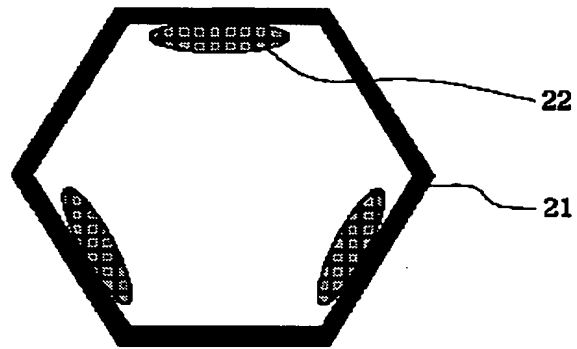
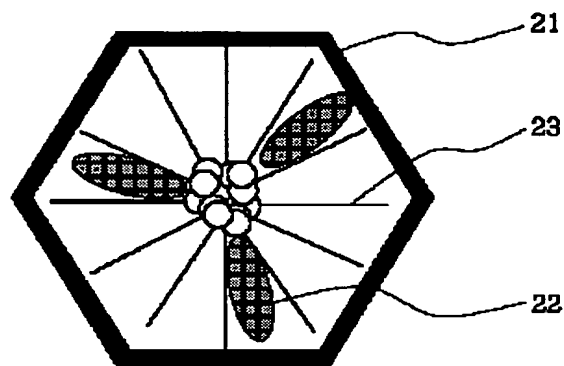


Fig. 2



a



b

Fig. 3

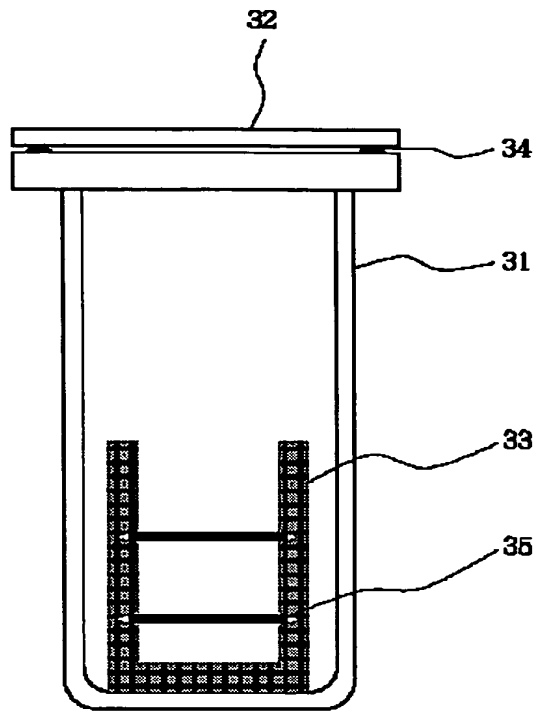
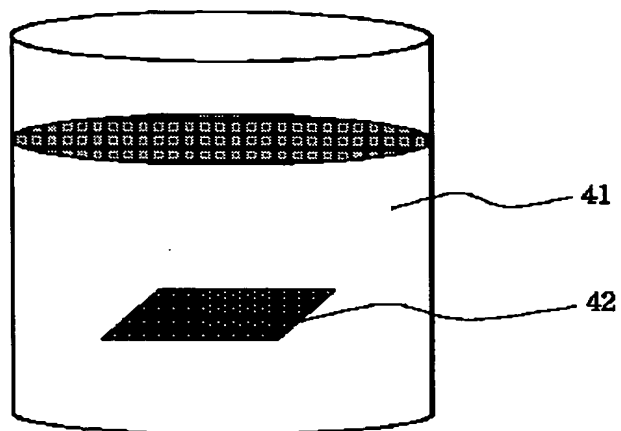
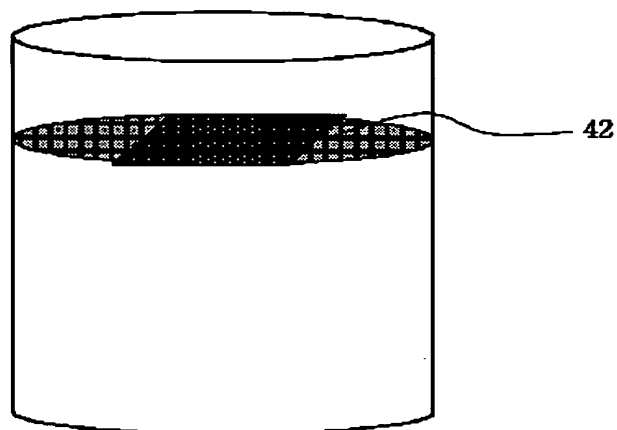


Fig. 4



(A)



(B)



Fig. 5

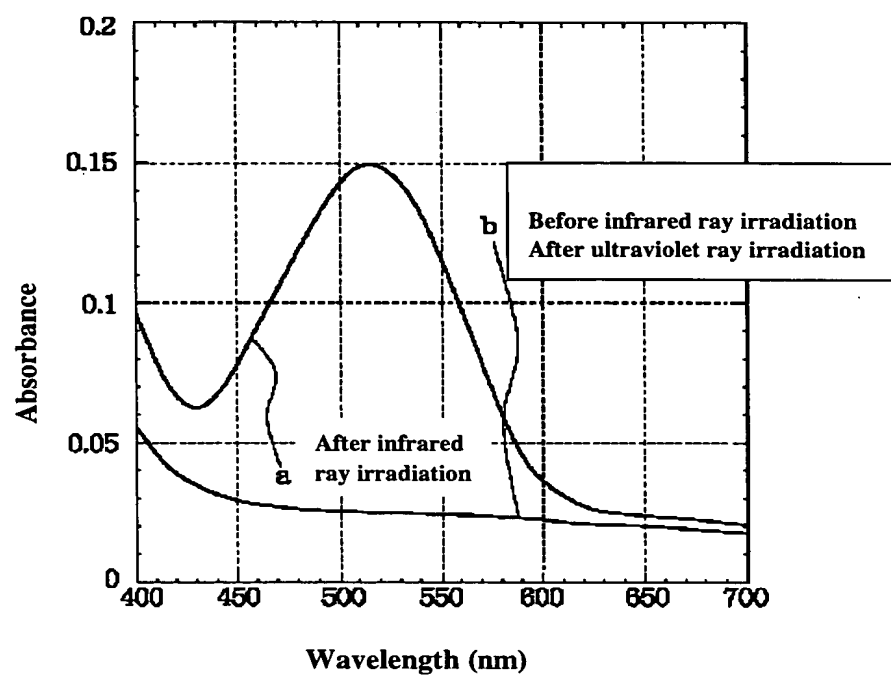


Fig. 6

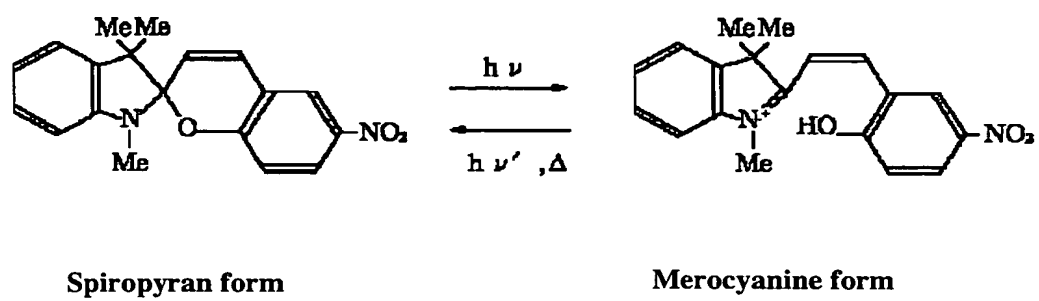
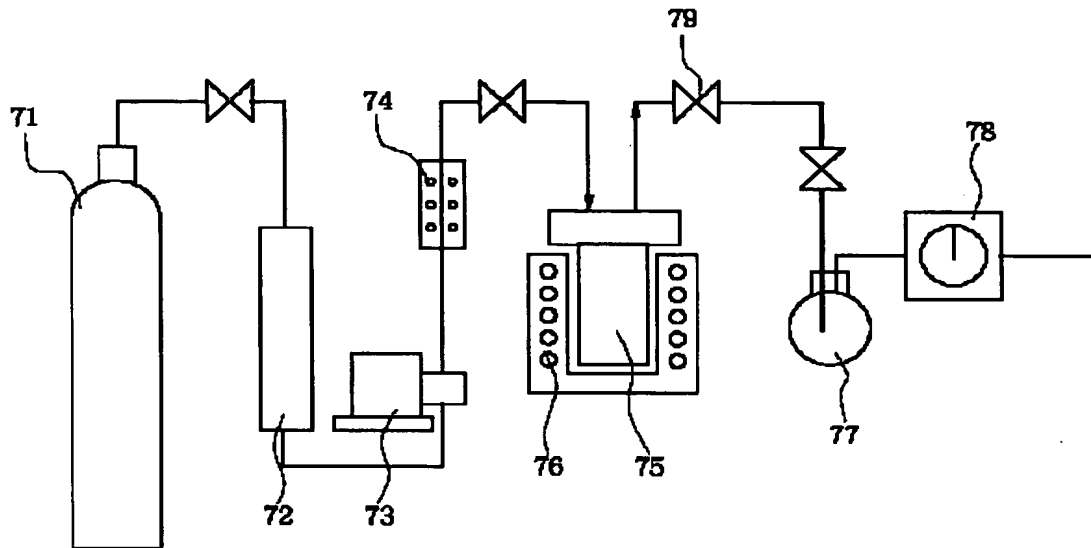


Fig. 7



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-226572

(P2000-226572A)

(43) 公開日 平成12年8月15日 (2000.8.15)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テームコード (参考)
C 0 9 K 9/02		C 0 9 K 9/02	B 2 H 0 4 8
G 0 3 C 1/00	5 3 1	G 0 3 C 1/00	5 3 1 2 H 1 2 3
// G 0 2 B 5/23		G 0 2 B 5/23	

審査請求 未請求 請求項の数12 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願平11-28561

(22) 出願日 平成11年2月5日 (1999.2.5)

(71) 出願人 000001007

キヤノン株式会社

東京都大田区下丸子3丁目30番2号

(72) 発明者 黒田 一幸

東京都新宿区大久保3丁目4番1号

(72) 発明者 宮田 浩克

東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノン株式会社内

(74) 代理人 100090538

弁理士 西山 恵三 (外2名)

Fターム (参考) 2H048 DA04 DA05 DA09 DA23

2H123 AA00 AA12 BA00 BA12 BB00

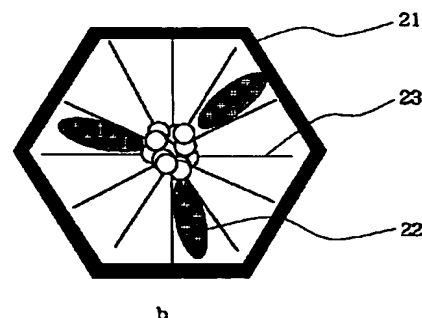
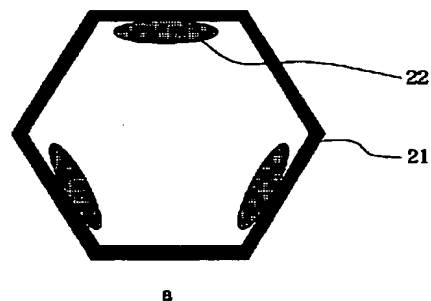
BB17 BC03

(54) 【発明の名称】 フォトクロミック膜、及びフォトクロミック膜の作成方法

(57) 【要約】

【課題】 従来のフォトクロミック材料の無機物担持体では、担持体の細孔が不均一なため、フォトクロミック材料の吸着状態が不均一である問題が起こる。更に、従来のフォトクロミック材料の無機物担持体では、透明な均一の膜を形成するのが困難でフォトクロミック材料の光異性化反応に伴う色の変化に対して、悪影響を及ぼす問題が起こる。

【解決手段】 その問題を解決するために、本発明では、基板上に配置されたメソポーラスシリカ膜の孔にフォトクロミック材料を保持する構成をとる。



**【特許請求の範囲】**

【請求項1】 基板上に配置されたメソポーラスシリカ膜の孔にフォトクロミック材料を保持することを特徴とするフォトクロミック膜。

【請求項2】 基板上に配置されたメソポーラスシリカ膜の孔にフォトクロミック材料と界面活性剤を保持することを特徴とするフォトクロミック膜。

【請求項3】 前記フォトクロミック材料がスピロピラン化合物である請求項1又は請求項2に記載のフォトクロミック膜。

【請求項4】 基板上に形成したシリカメソ構造体膜から界面活性剤を除去した後にフォトクロミック材料を含む溶液と接触させることで孔内にフォトクロミック材料を保持させることを特徴とするフォトクロミック膜の作成方法。

【請求項5】 前記界面活性剤を除去する方法が焼成である請求項4に記載のフォトクロミック膜の作成方法。

【請求項6】 前記界面活性剤を除去する方法が溶剤による抽出である請求項4に記載のフォトクロミック膜の作成方法。

【請求項7】 前記界面活性剤を除去する方法が超臨界状態の流体による抽出である請求項4に記載のフォトクロミック膜の作成方法。

【請求項8】 前記フォトクロミック材料がスピロピラン化合物である請求項4～7に記載のフォトクロミック膜の作成方法。

【請求項9】 基板上に形成したシリカメソ構造体膜をフォトクロミック材料を含む溶液と接触させることで孔内にフォトクロミック材料と界面活性剤を保持させることを特徴とするフォトクロミック膜の作成方法。

【請求項10】 前記フォトクロミック材料がスピロピラン化合物である請求項9に記載のフォトクロミック膜の作成方法。

【請求項11】 前記シリカメソ構造体は、ケイ素アルコキシドを含む界面活性剤の酸性溶液中に前記基板を保持することによって該基板上に形成される請求項4～10に記載のフォトクロミック膜の作成方法。

【請求項12】 前記シリカメソ構造体は、ケイ素アルコキシドを含む界面活性剤の酸性溶液を前記基板上に塗布することによって該基板上に形成される請求項4～10に記載のフォトクロミック膜の作成方法。

**【発明の詳細な説明】****【0001】**

【発明の属する技術分野】本発明は、触媒や吸着剤などに用いられる無機酸化物多孔体の光学材料への応用に関与し、より詳しくは、基板上に形成された細孔構造の制御されたメソ多孔体を用いた光学材料薄膜の形成に関するものである。

**【0002】**

【従来の技術】多孔質材料は、吸着、分離など様々な分

野で利用されている。IUPACによれば、多孔体は、細孔径が2nm以下のマイクロポーラス、2～50nmのメソポーラス、50nm以上のマクロポーラスに分類される。マイクロポーラスな多孔体には天然のアルミノケイ酸塩、合成アルミノケイ酸塩等のゼオライト、金属リン酸塩等が知られている。これらは、細孔のサイズを利用した選択的吸着、形状選択的触媒反応、分子サイズの反応容器としての利用されている。

【0003】報告されているマイクロポーラスクリスタルにおいては、細孔径は最大で1.5nm程度であり、さらに径の大きな固体の合成はマイクロポアには吸着できないような嵩高い化合物の吸着、反応を行うために重要な課題である。この様な大きなポアを有する物質としてシリカゲル、ピラー化粘土等が知られていたが、これらにおいては細孔径の分布が広く、細孔径の制御が問題であった。

【0004】この様な背景の中、径の揃ったメソポアが蜂の巣状に配列した構造を有するメソポーラスシリカの合成が、ほぼ同時に異なる二つの方法で開発された。一方は、Nature第359巻710ページに記載されているような界面活性剤の存在下においてケイ素のアルコキシドを加水分解させて合成されるMCM-41と呼ばれる物質であり、他方は、Journal of Chemical Society Chemical Communicationsの1993巻680ページに記載されているような、層状ケイ酸の一種であるカネマイトの層間にアルキルアンモニウムをインターカレートさせて合成されるFSM-16と呼ばれる物質である。この両者ともに、界面活性剤の集合体が鋳型となってシリカの構造制御が行われていると考えられている。これらの物質は、ゼオライトのポアに入らないような嵩高い分子に対する触媒として非常に有用な材料であるだけでなく、光学材料や電子材料等の機能性材料への応用も考えられている。

【0005】このような規則的な細孔構造を有するメソポーラス多孔体を、触媒以外の機能性材料分野に応用する場合、これらの材料を基板上に均一に保持する技術が重要である。基板上に均一なメソポーラス薄膜を作成する方法としては、例えばChemical Communicationsの1996巻1149ページに記載されているようなスピンコートによる方法、Nature第389巻364ページに記載されているようなディップコートによる方法、Nature第379巻703ページに記載されているような固体表面に膜を析出させる方法等がある。

【0006】一方、フォトクロミズムは、サングラスのレンズ、調光材料用に材料の探索が始まり、光メモリー材料としての期待が高まるに連れて研究が盛んになってきている。現在の光メモリー材料はいずれも、光エネルギーをいったん記録媒体上において熱エネルギーに変換して、加熱効果により記録している。加熱効果を利用する限りは記録密度は光の回折限界に依存するためにある

程度以上の高密度化は望めない。光反応を直接利用するフォトクロミズムを用いれば波長多重、位相多重、偏光多重記録の可能性が生まれ、超高密度記録の実現が期待される。

【0007】現在までに数多くのフォトクロミック化合物が合成され、それらの光特性が研究されているが、それらの約半数はスピロピラン系フォトクロミック材料に関するものである。

【0008】スピロピラン類は紫外光の吸収により、開環を伴う光異性化反応を起こしてメロシアニン型の構造に変化して着色する。メロシアニン型は可視光の照射、もしくは熱的に元の状態に戻るフォトクロミックな物質である。光異性化反応の例を図6に示す。スピロピラン類のフォトクロミズムに関しては、例えば、日本化学会編、学会出版センター、季刊化学総説第28巻、「有機フォトクロミズムの化学」などに紹介されている。

【0009】有機フォトクロミック材料は、例えば銀のコロイドを含むガラスの様な無機フォトクロミック材料と比較して、明瞭な吸収波長の変化を示す、光着色が速い等の利点を有している。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】スピロピラン類に代表される有機フォトクロミック材料は多様であり、無機フォトクロミック材料と比較して数多くの優れた特性を有しているものの、これらの材料は単独では使用し難く、何らかのマトリクス中に担持させる必要があるという欠点を有していた。さらに従来マトリクスとして多く用いられていたものは有機高分子系の材料が多く、これらは機械的強度等において問題があった。

【0011】また、従来の無機材料のマトリクスとしてシリカゲルや粘土鉱物の一種であるスメクタイトを用いる様な場合には、細孔が不均一なため、吸着状態が均一でないことや、透明な膜のような実用的な形状に成形し難いこと等の欠点を有していた。

【0012】このため、フォトクロミックな物質の担体として用いることのできる、透明薄膜のような実用的な形態を有する機械的強度の高い無機化合物のマトリクスが求められていた。

【0013】

【課題を解決するための手段】本発明は上記問題点に鑑みなされたもので、透明で均一な細孔を有する無機多孔質膜中に有機フォトクロミック物質であるスピロピラン化合物を担持させて作成した機械的強度に優れたフォトクロミック薄膜に関するものであり、またその作成方法を提供するものである。

【0014】すなわち本発明は、基板上に作成したメソポーラスシリカ薄膜のメソポア内にスピロピラン化合物を担持したことを特徴とするフォトクロミック薄膜、もしくは、基板上に作成したメソポーラスシリカ薄膜のメソポア内にスピロピラン化合物と界面活性剤を担持した

ことを特徴とするフォトクロミック薄膜である。

【0015】また本発明は、基板上に作成したメソ構造体薄膜から界面活性剤を除去した後にスピロピラン化合物を含む溶液と接触させることで細孔内にスピロピラン化合物を担持させるフォトクロミック薄膜の作成方法、もしくは基板上に作成したメソ構造体薄膜をスピロピラン化合物を含む溶液と接触させることで細孔内にスピロピラン化合物と界面活性剤を担持させるフォトクロミック薄膜の作成方法である。ここで、基板上のメソ構造体薄膜は、ケイ素アルコキシドを含む界面活性剤の酸性溶液中に基板を保持することによって、もしくはケイ素アルコキシドを含む界面活性剤の酸性溶液を基板上に塗布することによって作成することができ、作成したメソ構造体薄膜から界面活性剤を除去する方法としては、例えば、作成したメソ構造体薄膜を焼成する方法、溶媒、及び超臨界状態の流体等により抽出する方法等が適用可能である。

【0016】以下、実施態様を用いて本発明を説明する。

【0017】

【発明の実施の形態】本発明のフォトクロミック薄膜の模式図を図1に示す。本発明において、スピロピラン化合物を担持する無機マトリクスは、シリカメソ複合体、もしくはメソポーラスシリカの薄膜11である。この図に示すように、ヘキサゴナルパッキングしたロッド状のポア12が基板13と平行に配列した構造を有している。

【0018】ここでいう、シリカメソ複合体とは、細孔内部に界面活性剤を保持したままの構造のものを示し、これから界面活性剤を除去してメソポーラスシリカになる。

【0019】スピロピラン化合物は、このメソポア内に担持されている。細孔内部でのスピロピラン化合物の配置に関しては、完全に解明されないが、界面活性剤を完全に除去したものについては図2(a)に示したように、メソポアの壁に吸着されていると考えられ、一方、界面活性剤が共存する場合には図2(b)のように界面活性剤の疎水部分に存在しているものと考えられている。

【0020】本発明のフォトクロミック薄膜の作成方法は、最初にスピロピラン化合物を含まないシリカメソ構造体薄膜、及びメソポーラスシリカ薄膜を作成しておいて、後からスピロピラン化合物の溶液と接触させることで細孔内部にスピロピラン化合物を導入する方法であり、非常に密着性の高い薄膜を作成することができる、均一な膜厚の薄膜を作成できる等の利点を有している。

【0021】はじめにメソポーラスシリカ薄膜の作成方法について説明する。メソポーラスシリカ薄膜の作成方法には、ケイ素アルコキシドと界面活性剤を含む反応溶液中に基板を保持することで基板表面にメソポーラスシ

リカを析出させ薄膜を形成する方法と、ケイ素アルコキシドと界面活性剤を含む溶液を基板上に塗布する方法の2つが一般的に用いられるが、本発明のフォトリソグレイ膜に用いられるシリカメソ構造体、及びメソポーラスシリカ薄膜の作成方法はこの2つに限定されるわけではなく、同様な構造の膜が形成できる方法であればどのような方法を用いても良い。

【0022】ケイ素アルコキシドと界面活性剤を含む反応溶液中に基板を保持することで基板表面にメソポーラスシリカを析出させ薄膜を形成する方法では、例えば図3の様な構成の反応容器が用いられる。反応容器の材質は、薬品、特に酸に対する耐性を有するものであれば特に限定はなく、ポリプロピレンやテフロンのようなものを用いることができる。反応容器内には、耐酸性の材質の基板ホルダーが例えば図3の様に置かれており、基板はこれを用いて保持される。図3は基板を水平に保持する例を示してあるが、基板の保持は水平に限定されるものではない。また、基板は、図4(A)の様に溶液中に保持するのが一般的だが、図4(B)の様に基板の表面を反応溶液表面に接するように保持した場合にも同様の膜を形成することができる。反応容器は、反応中に圧力がかかっても破壊されないように、さらにステンレスのような剛性の高い材質の密閉容器に入れることもある。

【0023】この図において、反応溶液は界面活性剤水溶液に塩酸等の酸を混合し、 $\text{SiO}_2$ の等電点である $\text{pH}=2$ 以下に調整したものに、テトラエトキシシランの様なケイ素のアルコキシドを混合したものである。界面活性剤は、3級アルキルアンモニウムのようなカチオン性界面活性剤、アルキルアミンやポリエチレンオキシドのような非イオン性界面活性剤等の中から適宜選択される。使用する界面活性剤分子の長さは、目的のメソ構造の細孔径に応じて決められる。界面活性剤の濃度は界面活性剤の種類によって適宜最適濃度が決定される。

【0024】酸性側、特に等電点の近くでは $\text{SiO}_2$ の沈殿の発生速度は小さく、塩基性条件の下での反応の場合のようにアルコキシドの添加後瞬間的に沈殿が発生することはない。

【0025】基板には、石英ガラス、シリコン等を用いることができるが、酸性の水溶液中で安定な基板であれば、特に制限はない。

【0026】この様な条件で基板上にシリカのメソ構造体を析出させることができる。析出させる際の温度は $60\sim 100^\circ\text{C}$ 程度の温度領域において選択される。反応温度が低い場合には、形成されるメソポアの構造が乱れる傾向がある。反応時間は数時間～数ヶ月程度で、時間が短いほど薄い膜が形成される。この様にして基板上に形成された膜は、純水で洗浄した後に空气中で自然乾燥させ、シリカメソ構造体薄膜が得られる。

【0027】ケイ素アルコキシドと界面活性剤を含む溶液を基板上に塗布する方法は、このような反応容器を用

いることなく、スピンコート等によって基板上に直接塗布することによってシリカメソ構造体薄膜を得る方法である。例えば、スピンコートの場合には、得られるシリカメソ構造体の膜厚は、スピンコートの際の回転数や溶液濃度等によって調整することが可能である。コーティングした膜は乾燥時にシリカが重合して安定な膜となる。この方法で、秩序性の高いメソ構造体薄膜を作成するためには界面活性剤の種類によって、その濃度、溶媒組成等を最適化する必要があるが、長い反応時間が不要であるなどの利点を有している。

【0028】本発明で得られるメソ構造体は基板との密着性が高く、機械的強度に優れている。

【0029】このようにして作成したメソ構造体薄膜を、ガラス容器に移し、スピロピラン化合物の溶液中に保持する。数分～数時間でメソ構造体薄膜にスピロピラン化合物が導入される。この場合には細孔内部に界面活性剤とスピロピラン化合物とが共存している。

【0030】メソ構造体薄膜からテンプレートの界面活性剤ミセルを除去することでメソポーラスシリカ薄膜を作成した場合にも、上記スピロピラン化合物の溶液と膜を接触させることで細孔内にスピロピラン化合物を導入することができ、細孔内にスピロピランのみが存在する薄膜を作成することができる。

【0031】本発明の基板表面上に形成されたシリカメソ構造体薄膜又はメソポーラスシリカ薄膜は、透明度の高い薄膜なので、細孔内にスピロピラン化合物を保持した形態において、光異性化反応による色の変化がより顕著に現れる効果得られる。

【0032】界面活性剤の除去は、焼成、溶剤による抽出、超臨界状態の流体による抽出等の中から選択される。例えば、空气中、 $550^\circ\text{C}$ で10時間焼成することによって、メソ構造をほとんど破壊することなくメソ構造体薄膜から完全に界面活性剤を除去することができる。また、溶剤抽出等の手段を用いると、100%の界面活性剤の除去は困難ではあるものの、焼成時に起こる基板材料の酸化やメソポーラス構造の乱れを防ぐことが可能である。

【0033】界面活性剤を除去したメソポーラスシリカ膜を使用した場合には、細孔内に吸着するスピロピラン化合物の量が大きく、色変化が大きいフォトリソグレイ膜が作成できる利点があり、一方界面活性剤が共存している場合にはおり、スピロピラン化合物は界面活性剤を除去した後にスピロピラン化合物を細孔内部に導入した場合と異なる環境にあるために、存在状態や光に対する挙動に差が生じることがある。

【0034】スピロピラン化合物には種々の構造を有するものがあるが、本発明に適用できるスピロピラン類には特に限定はない。逆に異なる種類のスピロピラン化合物を使用することによって種々の吸収波長を有する薄膜を作成することが可能である。

【0035】以上述べた本発明の要旨は、細孔径及び細孔の配列の制御されたメソポーラスシリカ薄膜の細孔内にフォトクロミックな性質を有するスピロピラン化合物を担持させ、その結果、機械的強度に優れ、且つスピロピラン化合物の吸着状態が均一な、実用的なフォトクロミック薄膜を作成し得たものである。

【0036】つまり、メソポーラスシリカ薄膜中の細孔径が均一なので、各細孔内のスピロピラン化合物の吸着状態が均一となる。

【0037】以下、実施例を用いてさらに詳細に本発明を説明するが、本発明は、これら実施例に限定されるものではなく、本発明が達成される範囲内で、界面活性剤種、アルコキシド種、反応条件、成膜条件、及びスピロピラン化合物等が異なるものも含有する。

【0038】

【実施例】（実施例1）本実施例は、ケイ素アルコキシドを含む界面活性剤の酸性溶液中に基板を保持することによって作成したメソ構造体薄膜を焼成した後に、スピロピラン化合物をその細孔内に吸着させてフォトクロミックな薄膜を作成した例である。

【0039】図3を用いて説明する。

【0040】石英ガラス基板35を2cm×2cmの大きさにカットし、十分に洗浄した後に基板が水平になるように基板ホルダー33に挟み、テフロン容器31中に静置した。

【0041】セチルトリメチルアンモニウム塩化物2.82gを89.6mlの純水に溶解した後、36%塩酸を72.1ml添加して2時間攪拌し、界面活性剤の酸性溶液とした。この溶液にテトラエトキシシラン（TEOS）1.78mlを加え、2分30秒攪拌し、上記基板を保持した基板ホルダー33の突っ込んだ図3の構成のテフロン容器31中に入れ、基板35が溶液中に保持されるようにした。最終的な溶液組成はモル比で、 $H_2O$  100 :  $HCl$  10.5 : セチルトリメチルアンモニウム塩化物 0.11 :  $TEOS$  0.10である。この容器に蓋32をし、さらにステンレス製の密閉容器に入れた後に80℃に保ったオープン中に保持した。保持時間は2週間とした。

【0042】所定の時間反応溶液と接触させた基板は、容器から取り出し、純水で十分に洗浄した後に観察すると、基板表面に透明な、干渉色を有する膜が形成されていた。膜厚は約0.2μmであった。

【0043】このシリカメソ構造体の薄膜が形成された基板をX線回折分析で分析した。その結果、面間隔3.50nmに対応する、ヘキサゴナル構造の(100)面に帰属される強い回折ピークが確認され、この薄膜がヘキサゴナルな細孔構造を有することが確かめられた。広角の領域には回折ピークが認められないことから、壁を構成するシリカは非晶質であることがわかった。

【0044】面間隔d100は、図1のように定義される。

【0045】この、シリカメソ構造体の薄膜を作成した基板をマッフル炉に入れ、1℃/分の昇温速度で550℃まで昇温し、空気中で10時間焼成した。焼成後の基板表面の形状には、焼成前と比較して大きな差異は認められなかった。さらに、焼成後の薄膜のX線回折分析の結果、焼成前と比較してやや強度が低下し、半値幅が広がるものの面間隔3.3nmに対応する強い回折ピークが観測され、ヘキサゴナルな細孔構造が保持されていることが確かめられた。焼成後にも、広角領域には回折ピークは確認されておらず、壁のシリカは非晶質のままであることが確認された。また、赤外吸収スペクトル等の分析により、この焼成後の試料には既に界面活性剤に起因する有機物成分は残存していないことが確かめられた。

【0046】焼成後の試料薄膜を0.15Mの1,3,3-トリメチルインドリノ-6'-ニトロベンゾピリロスピランのトルエン溶液中に3時間浸漬し、細孔内に1,3,3-トリメチルインドリノ-6'-ニトロベンゾピリロスピランを吸着させた。1,3,3-トリメチルインドリノ-6'-ニトロベンゾピリロスピランは図6に示した光異性化に基づくフォトクロミズムを示すスピロピラン化合物である。吸着は、薄膜が赤色に変色する事によって確かめられた。メソポーラスシリカを形成していない石英ガラス基板を同じ溶液中に浸漬しても、基板の変色等は起こらなかった。1,3,3-トリメチルインドリノ-6'-ニトロベンゾピリロスピランを吸着させたメソポーラスシリカ薄膜試料は、トルエンで洗浄して表面に付着した過剰の1,3,3-トリメチルインドリノ-6'-ニトロベンゾピリロスピランを除去した後乾燥させ、試料として用いた。

【0047】乾燥後の試料の可視吸収スペクトルを測定したところ、図5のaに示すように515nmに極大吸収を有するスペクトルが得られた。スピロピラン化合物は図6に示した様に、無色のスピロピラン型から着色状態のメロシアニン型へのフォトクロミズムを示す。1,3,3-トリメチルインドリノ-6'-ニトロベンゾピリロスピランの光異性化反応の反応式を図6に示す。しかし、本実施例で作成したメソポーラスシリカ薄膜中では、シリカとの相互作用によりメロシアニン型の方が安定化されるために、光を照射しない状態で着色状態になるものと本発明者は考察している。また、メロシアニン型の色が溶液中と異なる理由については、同様にシリカとの分子レベルでの相互作用によって吸収波長がブルーシフトしたものと考察している。

【0048】この着色状態にある膜を、キセノンランプで紫外光をカットするフィルターを通した可視光を1分間照射したところ、赤色はほぼ完全に消え、図5のbに示すように、可視スペクトルにおける515nmの吸収ピークはほぼ消失した。これは、メロシアニン型からスピロピラン型への光異性化が起こったためであると考えられる。



【0049】さらに、可視光を照射して無色の状態になった膜に対して、同じキセノンランプで、可視光をカットするフィルターを通して紫外光を照射したところ、膜は再び赤色に着色し、図5のaと同じスペクトルが再び観測された。

【0050】この膜は以上述べたように、メロシアニン型からスピロピラン型への光異性化に伴う赤色から無色への逆フォトクロミズムを示すことが示された。

【0051】本実施例で作成した、このフォトクロミック薄膜は、布等で表面をこすっても、膜が剥離したり表面が荒れたりすることはなく、高い機械的強度が実証された。

【0052】（実施例2）本実施例は、ケイ素アルコキシドを含む界面活性剤の酸性溶液を基板上に塗布することによって基板上に形成されるシリカメソ複合体薄膜を焼成した後に、スピロピラン化合物をその細孔内に吸着させてフォトクロミックな薄膜を作成した例である。

【0053】本実施例で基板上にメソポーラスシリカの膜を作成する方法は、例えばChemical Communicationsの1996年、1149～1150ページに記載されているような、ゾルーゲル法を用いた方法である。

【0054】始めにテトラメトキシシラン（TMOS）にTMOSのモル数の2倍の純水を加え、塩酸酸性にした後、室温で2時間攪拌し、部分加水分解させる。これに対して、TMOSの1/4のモル数のセチルトリメチルアンモニウム臭化物を添加し、さらに攪拌した後に7cm×7cmの清浄なバイレックスガラス上にスピコートした。このスピコートした基板を100℃に保ったオープンに入れ、6時間乾燥させた。このようにして約1μmの膜厚の透明な均一膜を作成できた。

【0055】このシリカメソ構造体の薄膜が形成された基板をX線回折分析で分析した。その結果、実施例1で作成した膜の場合と同じように面間隔3.50nmに対応する、ヘキサゴナル構造の(100)面に帰属される強い回折ピークが確認され、この薄膜がヘキサゴナルな細孔構造を有することが確かめられた。この場合も広角の領域には回折ピークが認められないことから、壁を構成するシリカは非晶質であることがわかった。

【0056】実施例1と同様に、この、シリカメソ構造体の薄膜を作成した基板をマッフル炉に入れ、1℃/分の昇温速度で550℃まで昇温し、空气中で10時間焼成した。焼成後の基板表面の形状には、焼成前と比較して大きな差異は認められなかった。さらに、焼成後の薄膜のX線回折分析の結果、焼成前と比較してやや強度が低下し、半値幅が広がるものの面間隔3.3nmに対応する強い回折ピークが観測され、ヘキサゴナルな細孔構造が保持されていることが確かめられた。焼成後も、広角領域には回折ピークは確認されておらず、壁のシリカは非晶質のままであることが確認された。また、赤外吸収スペクトル等の分析により、この焼成後の試料には

既に界面活性剤に起因する有機物成分は残存していないことが確かめられた。

【0057】焼成後の試料薄膜を、実施例1の場合同様に、0.15Mの1,3,3-トリメチルインドリノ-6'-ニトロベンゾピロスピランのトルエン溶液中に3時間浸漬し、細孔内に1,3,3-トリメチルインドリノ-6'-ニトロベンゾピロスピランを吸着させた。吸着は、薄膜が赤色に変色する事によって確かめられた。メソポーラスシリカを形成していない石英ガラス基板を同じ溶液中に浸漬しても、基板の変色等は起こらなかった。1,3,3-トリメチルインドリノ-6'-ニトロベンゾピロスピランを吸着させたメソポーラスシリカ薄膜試料は、トルエンで洗浄して表面に付着した過剰の1,3,3-トリメチルインドリノ-6'-ニトロベンゾピロスピランを除去した後に乾燥させ、試料として用いた。

【0058】本実施例で作成した膜の光照射による着色挙動を調べたところ、実施例1で見られたのと同様同じスペクトルの変化が観測され、本実施例で作成した膜についてもその逆フォトクロミズムが確認された。

【0059】本実施例で作成した、このフォトクロミック薄膜も、布等で表面をこすっても、膜が剥離したり表面が荒れたりすることはなく、高い機械的強度が実証された。

【0060】（実施例3）本実施例は、実施例1と同じ方法で作成したメソ構造体薄膜から界面活性剤を除去せずに、スピロピラン化合物と接触させて複合体薄膜を作成した例である。

【0061】実施例1と同じ手順で石英ガラス上にシリカメソ構造体薄膜を形成し、直接0.15Mの1,3,3-トリメチルインドリノ-6'-ニトロベンゾピロスピランのトルエン溶液中に3時間浸漬し、細孔内に1,3,3-トリメチルインドリノ-6'-ニトロベンゾピロスピランを吸着させた。

【0062】この場合にも、薄膜は赤色に変色し、メロシアニン型に異性化した1,3,3-トリメチルインドリノ-6'-ニトロベンゾピロスピランの吸着が確認された。この薄膜についても可視吸収スペクトルを測定したところ、520nmに極大吸収を示すスペクトルが観測された。この場合、細孔内で界面活性剤とメロシアニン型のスピロピラン化合物が共存していると考えられるが、分子が界面活性剤が共存しない場合と異なる環境に存在しているために吸収波長のシフトが観測されるものと本発明者は考察している。

【0063】本実施例で作成した薄膜も可視光及び紫外光の照射によって実施例1、2で述べたような逆フォトクロミズムを示した。本実施例で作成した薄膜では、吸着したスピロピラン化合物の量が少ないために実施例1、2で作成した薄膜と比較してやや色が薄いのが、焼成等の操作が不必要であるという利点を有している。

【0064】（実施例4）本実施例は、ケイ素アルコキシ

シドを含む界面活性剤の酸性溶液中に基板を保持することによって作成したメソ構造体薄膜から溶剤による抽出によって界面活性剤を除去した後に、スピロピラン化合物をその細孔内に吸着させてフォトクロミックな薄膜を作成した例である。

【0065】メソ構造体薄膜をエタノール中に浸漬し、70℃で24時間抽出を試みたところ、一度の抽出によって90%以上の界面活性剤が、シリカメソ構造体薄膜から除去された。同じ抽出操作を2回繰り返し行なった試料では、95%以上の界面活性剤を除去することができた。抽出後の薄膜を乾燥させエタノールを除去することによってメソポーラスシリカを得た。

【0066】本実施例に用いた、溶剤抽出により界面活性剤ミセルを除去する方法は、界面活性剤を完全に除去することは困難であるものの、焼成による界面活性剤の除去の際に起こる構造の乱れを小さくすることが可能である。

【0067】抽出によって界面活性剤を除去したこの試料薄膜を、実施例1の場合と同様に、0.15Mの1,3,3-トリメチルインドリノ-6'-ニトロベンゾピリロスピランのトルエン溶液中に3時間浸漬し、細孔内に1,3,3-トリメチルインドリノ-6'-ニトロベンゾピリロスピランを吸着させた。これをトルエンで洗浄した後に乾燥させ、試料として用いた。

【0068】本実施例で作成した膜の光照射による着色挙動を調べたところ、実施例1で見られたものとほぼ同じスペクトルの変化が観測され、本実施例で作成した膜についてもその逆フォトクロミズムが確認された。

【0069】本実施例で作成した、このフォトクロミック薄膜は、焼成によって界面活性剤を除去した実施例1の膜に比較して、わずかに基板との密着性に劣っていたものの、界面活性剤除去後の膜のX線回折ピークは、界面活性剤除去前のピーク形状とほぼ同じであり、高い秩序性が保たれていることが確認された。

【0070】（実施例5）本実施例は、ケイ素アルコキシドを含む界面活性剤の酸性溶液中に基板を保持することによって作成したメソ構造体薄膜から超臨界状態の流体による抽出によって界面活性剤を除去した後に、スピロピラン化合物をその細孔内に吸着させてフォトクロミックな薄膜を作成した例である。

【0071】このメソ構造体薄膜をエタノール中に浸漬し、複合体中の液相を完全にエタノールに置換する。この場合、実施例4で述べたように、エタノール中に界面活性剤は溶出してくる。この後、薄膜試料を図7のような構成の超臨界乾燥装置中に入れ、二酸化炭素を流体として用いて31℃、72.8気圧の超臨界条件で有機物の抽出を行った。赤外吸収スペクトル等の分析により、超臨界条件の下で乾燥させた後のメソポーラスシリカ中には有機物はほとんど残存しておらず、ほぼ完全に界面活性剤を除去することができたことが確認された。

【0072】抽出によって界面活性剤を除去したこの試料薄膜を、実施例1の場合と同様に、0.15Mの1,3,3-トリメチルインドリノ-6'-ニトロベンゾピリロスピランのトルエン溶液中に3時間浸漬し、細孔内に1,3,3-トリメチルインドリノ-6'-ニトロベンゾピリロスピランを吸着させた。これをトルエンで洗浄した後に乾燥させ、試料として用いた。

【0073】本実施例で作成した膜の光照射による着色挙動を調べたところ、実施例1で見られたものとほぼ同じスペクトルの変化が観測され、本実施例で作成した膜についてもその逆フォトクロミズムが確認された。

【0074】本実施例で作成した、このフォトクロミック薄膜も、焼成によって界面活性剤を除去した実施例1の膜に比較して、わずかに基板との密着性に劣っていたものの、界面活性剤除去後の膜のX線回折ピークは、界面活性剤除去前のピーク形状とほぼ同じであり、高い秩序性が保たれていることが確認された。

【0075】本実施例で用いた方法は、実施例4で述べた方法よりも複雑な装置が必要となるが、低温において、より完全に界面活性剤を除去できる方法である。

【0076】また、超臨界状態の流体を用いた乾燥では、乾燥時に発生する応力を0にすることができるため、メソ構造を全く破壊することなしにメソポーラスシリカ薄膜を得ることができる。

【0077】図7において、71はCO<sub>2</sub>ボンベ、72はチラー、73はポンプ、74はプレヒーター、75は抽出器、76はヒーター、77はセパレータ、78はガスメータ、79はバルブを示す。

【0078】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、基板上に作成したシリカメソ構造体、もしくはメソポーラスシリカ薄膜の細孔内にフォトクロミック材料（特に、スピロピラン化合物）を担持させることで、機械的強度に優れた実用的なフォトクロミック薄膜を作成することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の配向フォトクロミック薄膜の模式図である。

【図2】本発明のフォトクロミック薄膜の細孔内におけるスピロピラン化合物の存在状態を説明するための模式図である。

【図3】本発明に用いられるシリカメソ複合体薄膜を、基板を溶液中に保持する方法で形成するための反応容器の図である。

【図4】本発明に用いられるシリカメソ複合体薄膜を、基板を溶液中に保持する方法で作成する際の、反応溶液中における基板の保持方法を説明するための図である。

【図5】本発明の実施例1で作成したフォトクロミック薄膜の光照射に伴う可視スペクトルの変化を説明するための図である。

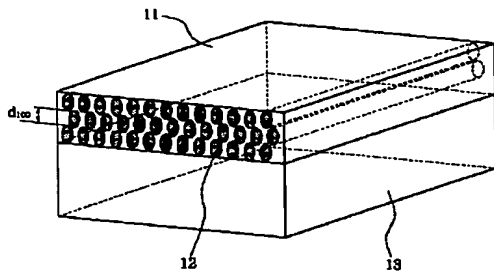
【図6】本発明の実施例で用いたスピロピラン化合物の光異性化反応を説明するための化学反応式を示した図である。

【図7】本発明の実施例6で用いた超臨界乾燥装置の構成を示す概略図である。

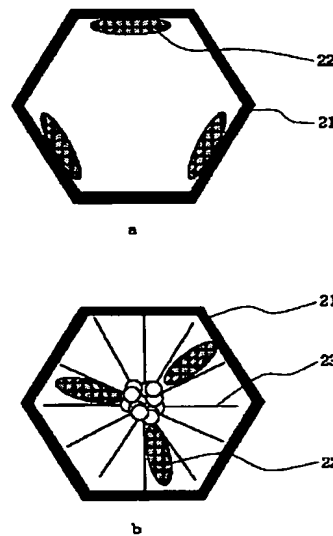
【符号の説明】

- |     |                        |     |                     |
|-----|------------------------|-----|---------------------|
| 1 1 | シリカメソ構造体、及びメソポーラスシリカ薄膜 | 3 3 | テフロン製基板ホルダー         |
| 1 2 | スピロピラン化合物が担持されたメソポア    | 3 4 | シール（Oリング）           |
| 1 3 | 基板                     | 3 5 | 基板                  |
| 2 1 | シリカ                    | 4 1 | 反応溶液                |
| 2 2 | スピロピラン化合物              | 4 2 | 基板                  |
| 2 3 | 界面活性剤分子                | 7 1 | CO <sub>2</sub> ポンプ |
| 3 1 | テフロン容器                 | 7 2 | チラー                 |
| 3 2 | テフロン蓋                  | 7 3 | ポンプ                 |
|     |                        | 7 4 | プレヒーター              |
|     |                        | 7 5 | 抽出器                 |
|     |                        | 7 6 | ヒーター                |
|     |                        | 7 7 | セパレータ               |
|     |                        | 7 8 | ガスメータ               |
|     |                        | 7 9 | バルブ                 |

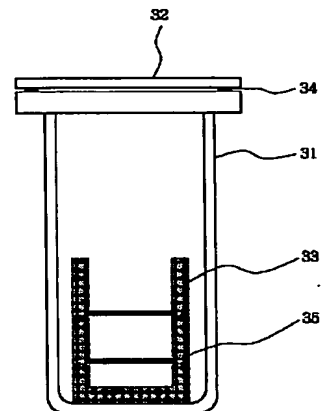
【図1】



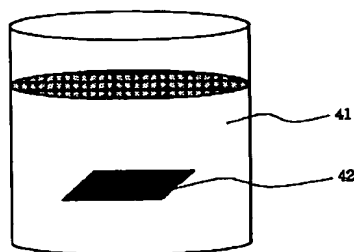
【図2】



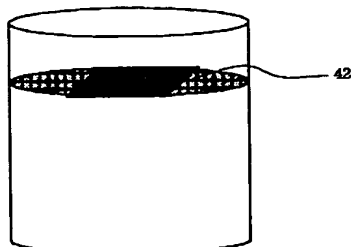
【図3】



【図4】

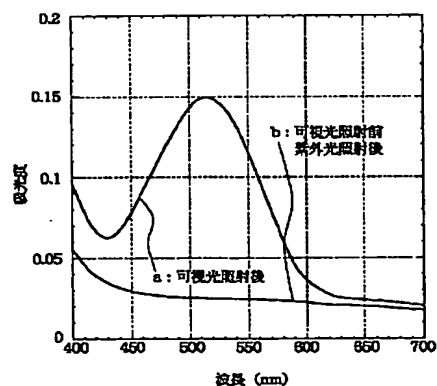


(A)

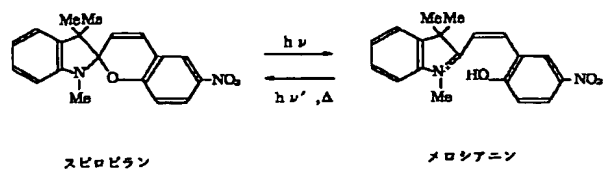


(B)

【図5】



【図6】



【図7】

